



DESESTABILIZACIÓN DE EMULSIONES PETRÓLEO/AGUA MEDIANTE LA APLICACIÓN DEL BIOPOLIMERO QUITOSANO

John F. Pérez-Calderón¹, María V. Santos^{1,2}, Noemí E. Zaritzky^{1,2*}

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos, CONICET, CIC-PBA, Facultad de Ciencias Exactas UNLP, Argentina

² Depto. de Ingeniería Química- Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Argentina.

* Corresponding autor: zaritzkynoemi@gmail.com

Recibido 24 de febrero de 2017; aprobado en version final el 17 de agosto de 2017

Resumen

La industria petrolera genera grandes cantidades de efluentes emulsionados; el uso de biopolímeros que puedan desestabilizar estas emulsiones y clarificar el agua para su posterior volcado resulta una alternativa tecnológica importante. Quitosano (QS) es un polisacárido lineal que se obtiene de desechos sólidos de la industria pesquera. Es un biopolímero no-tóxico, biodegradable y presenta grupos amino libres que le confieren un carácter de poli-electrolito catiónico natural, ideal para generar la floculación/coagulación en emulsiones estables. Los objetivos de este trabajo son: (a) estudiar la acción del QS para la clarificación de efluentes emulsionados; (b) analizar en un sistema modelo de efluente con petróleo, agua y un tensioactivo aniónico biodegradable (dodecil sulfato de sodio, SDS), la turbidez residual (%TR) de la fase acuosa en función de la dosis de QS; (c) describir el fenómeno de la desestabilización de emulsiones utilizando distintas técnicas como: mediciones de %TR, demanda química de oxígeno, mediciones ópticas (Turbiscan) y potencial zeta; (d) aplicar la metodología de superficie de respuesta (MSR) para predecir el punto óptimo de clarificado a partir de la dosis de QS y concentración de SDS. Las emulsiones estables se prepararon con petróleo crudo y SDS; la MSR se aplicó utilizando un modelo central compuesto. Se midió el %TR variando la concentración de SDS (rango inferior a la concentración micelar crítica, 2,09-4,9 mM) y dosis de QS (0,247-1,429 g/L). Los resultados obtenidos indican que el QS es un potente agente desestabilizador de acción rápida (< 3hrs) y una opción sustentable para el tratamiento de efluentes.

Abstract

A large amount of oily wastewater is generated by the petroleum industry, therefore the use of biopolymers that can destabilize emulsions, producing clarification of the water is an interesting technological alternative. Chitosan (CH) is a linear polysaccharide obtained from the solid waste of the

fishing industry. CH is a biodegradable, non-toxic biopolymer; it has free amino groups forming a polycationic polymer that allows the coagulation/flocculation phenomena to occur. The objectives of this work were: (a) to study the CH for the clarification of emulsified waste-water; (b) to analyze the simultaneous effect of the addition of CH and a biodegradable anionic surfactant (dodecyl sodium sulfate, SDS), on the residual turbidity (%RT) of the aqueous phase; (c) to describe the destabilization of the emulsions using different techniques: %RT, chemical oxygen demand, optical measurements (Turbiscan) and zeta potential; (d) to optimize CH doses and SDS concentrations in order to minimize residual turbidity by applying surface response methodology (SRM). Stable oil/water emulsions (model system) were prepared with crude oil and SDS; SRM was applied using a central composite design. Clarification of the emulsions was measured by determining the %RT and volumetric fraction of the clarified fluid varying the SDS dose (range below critical micelle concentration, 2,09-4,9 mM), and CH dose (0,247-1,429 g/L). The electrical charges of the system during flocculation/coagulation were monitored using zeta potential measurements. Optimal destabilization conditions were determined by applying mathematical procedures. Results obtained indicate that CH is a rapid-acting destabilizing agent (< 3hr) and a sustainable alternative for wastewater treatment.

Palabras Clave: *Quitosano, emulsiones petróleo-en-agua, desestabilización de emulsiones, optimización del proceso.*

Keywords: *Chitosan, oil-in-water emulsion, emulsion destabilization, process optimization.*

1. INTRODUCCION

En toda la línea productiva del petróleo (explotación, transporte, almacenamiento y refinación) existe un riesgo de contaminación el cual afecta los medios acuíferos por causa de los efluentes generados; dichos efluentes generalmente forman emulsiones estables petróleo en agua (O/W; oil-in-water).

Las tecnologías de control de efluentes emulsionados en la industria petrolera buscan separar en forma eficiente y completa ambas fases con el fin de cumplir con las normas ambientales de volcado de aguas a canales o cuerpos receptores adyacentes. Comúnmente la desestabilización de dichos efluentes emulsionados se lleva a cabo usando ácido sulfúrico y sales de hierro y/o aluminio; la adición de estos compuestos genera grandes volúmenes de barros como subproducto del proceso de clarificación, siendo altamente contaminantes por sus contenidos de especies inorgánicas en la fase oleosa sedimentada. Asimismo, las aguas clarificadas por esta metodología poseen altos contenidos de hierro y/o aluminio disuelto que pueden superar los límites permitidos para el volcado [1], por esta causa actualmente la estrategia se centra en utilizar coagulantes y floculantes que sean amigables con el medio ambiente.

La tendencia es encontrar procesos más económicos, sustentables y ecológicamente compatibles, como la aplicación de biopolímeros donde se evita generar barros contaminantes. Uno de los biopolímeros más utilizados como coagulante en el tratamiento de efluentes de diferentes actividades comerciales e industriales [2, 3] es el quitosano, que es un polisacárido lineal y se prepara por desacetilación de los grupos acetamida de la quitina. La quitina es el segundo polímero natural más abundante, sólo superado por la celulosa, por lo que constituye un importante recurso renovable. La quitina se extrae de los caparazones de crustáceos, tales como

cangrejos, camarones, entre otros [4]. El quitosano está formado por cadenas de β -(1-4) D-glucosamina (unidades deacetiladas) y N-acetil-D-glucosamina (unidad acetilada), su principal diferencia con la quitina es la presencia de grupos amino ($-\text{NH}_2$) que le confieren un carácter de polielectrolito catiónico natural en medio ácido con importantes aplicaciones tecnológicas [5, 6]. Las emulsiones de petróleo en agua presentan gran estabilidad cuando existen tensioactivos que ayudan a la fase oleosa a mantenerse dispersa. Por ejemplo el dodecil sulfato de sodio (SDS) es un tensioactivo aniónico de la familia de los alquilsulfatos compuesto por una cadena de doce átomos de carbono vinculada a un grupo sulfato dotando a la molécula de propiedades anfífilas. Este compuesto posee un alto grado de biodegradabilidad [7] además dada su naturaleza tensioactiva se usa como compuesto constituyente en los dispersantes; estos últimos son usados para el tratamiento de la contaminación de aguas con hidrocarburos [8].

Teniendo en cuenta lo anterior, los objetivos del presente trabajo son: (a) estudiar la acción del quitosano para la clarificación de efluentes emulsionados de la industria del petróleo; (b) analizar en un sistema modelo de efluente (petróleo, agua y SDS), la turbidez residual de la fase acuosa y el volumen de clarificado en función de la dosis de quitosano agregada; (c) describir el fenómeno de la desestabilización de dichas emulsiones utilizando distintas técnicas tales como: mediciones de turbidez residual, registros fotográficos, demanda química de oxígeno, mediciones ópticas basadas en la dispersión estática de la luz y potencial zeta; (d) aplicar la metodología de superficie de respuesta para predecir la turbidez residual del clarificado a partir de una dosis de quitosano y SDS; (e) encontrar una combinación óptima de quitosano y SDS para minimizar el porcentaje de turbidez residual.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1. Reactivos y compuestos químicos

Los sistemas emulsionados con los que se trabajó se formularon a partir de: i) petróleo (crudo) procedente de la Patagonia Argentina; la caracterización de este material fue provista por Refinería YPF La Plata, y se describen en la Tabla 1; ii) agua destilada y iii) dodecilsulfato sódico (SDS) (Biopack, Argentina, $\text{PM}=288,37 \text{ g/mol}$) como agente estabilizante. El quitosano en solución (QS) al 0,5 % (p/v) se preparó a partir de quitosano comercial marca Sigma (grado desacetilación $\geq 75\%$) el cual se disolvió en disolución de ácido acético 1,5 % (v/v).

Tabla 1. Principales características físicas y químicas del crudo usado

Densidad	0,8855 g/ml
Agua	0,560 % p/p
Sales	60,0 mg/Kg
Sedimento	0,038 % p/p
Número Ácido	0,8220 mg KOH/g
Azufre	0,1890 % p/p
Viscosidad cinemática /40°C	30,4 mm ² /s
Punto de Esguerrimiento	-6 °C

2.2. Emulsiones O/W y ensayo de desestabilización

Las emulsiones estudiadas contenían una concentración de 2,55 g/L de petróleo en agua destilada, además SDS en un rango de concentración comprendida entre 1-5 mM (0,288-1,442 g/L), el cual se encuentra por debajo de la concentración micelar crítica (CMC= 10 mM). Los sistemas emulsionados se obtuvieron con equipo Ultra Turrax T-25 (Janke & Kunkel GmbH, Staufen, Germany) a velocidad de 13500 rpm durante 5 minutos. Luego se procedió al agregado de QS mezclando durante 30 s con un vortex Arcano modelo Hx-2000-1 (Arcano, Zhejiang, China). Para finalizar se dejó en reposo la muestra y se analizaron los cambios a distintos tiempos obteniéndose registro fotográfico del proceso.

2.3. Turbidez residual

Se calculó la densidad óptica (D^{500}) de la emulsión con y sin agregado de QS a 500 nm usando Espectrómetro UV-VIS 1240 (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japón). El porcentaje de turbidez residual (%TR) se obtiene con la Ecuación 1.

$$\%TR = \frac{D_{\text{sobrenadante}}^{500}}{D_{\text{Emulsión}}^{500}} \times 100 \quad \text{Ec. 1}$$

donde $D_{\text{sobrenadante}}^{500}$ es la absorbancia de la emulsión con agregado de QS y $D_{\text{Emulsión}}^{500}$ es la absorbancia de la emulsión sin QS.

2.4. Cinética de la desestabilización de las emulsiones por método de dispersión estática de la luz

La desestabilización de las emulsiones se analizaron utilizando un instrumento basado en el fenómeno de dispersión estática de la luz denominado Turbiscan; para este fin se usó un analizador óptico vertical de barrido QuickScan (Beckman Coulter; Fullerton, USA). Este es un instrumento capaz de analizar la estabilidad de sistemas coloidales y dispersiones concentradas, mediante la medición de la transmitancia y la retro-dispersión (Backscattering) de un fluido

opaco atravesado por un pulso de luz correspondiente al infrarrojo cercano. El equipo permite hacer varias mediciones a diferentes tiempos, obteniéndose una serie de perfiles de retro-dispersión en función del tiempo [9]. Realizando sucesivos barridos es posible registrar cambios en la estabilidad de la emulsión; a medida que se genera la floculación y coagulación se evidencia la formación de un frente móvil que es la interfase entre la zona clarificada y la zona donde precipitan los flóculos con materia oleosa.

2.5. Potencial zeta

Se midió el potencial zeta utilizando un equipo Zeta Potential Analyzer 90Plus/Bi-MAS (Brookhaven Instruments Corporation, Holtsville, NY, USA). La medida del potencial zeta consiste en determinar la carga en la superficie externa del coloide, basándose en la teoría de la doble capa eléctrica. El potencial zeta permite conocer el comportamiento del coloide (movilidad electroforética) durante diferentes condiciones del proceso (pH, concentración y tipo de sales).

2.6. Determinación de SDS en la fase acuosa luego de la desestabilización

La concentración de SDS se cuantificó usando modificaciones del método SAAM (Sustancias activas al azul de metileno) propuesto por Hayashi [10]. Esta determinación consiste en la formación de un par iónico entre el tensioactivo aniónico y el catión azul de metileno, el cual es miscible en cloroformo permitiendo la cuantificación espectrofotométrica.

El tratamiento de la muestra se lleva a cabo en un tubo de vidrio marca Hach, adicionando 1 mL del analito, 250 μ L de azul de metileno 0,5% (p/v), 250 μ L de solución buffer de fosfato (0,7 mM pH=7,2) y 3 mL de cloroformo; posteriormente la muestra se mezcla durante 1 min usando vortex Arcano model Hx-2000-1 (Arcano, Zhejiang, China). Se procede a centrifugar durante 3 min en una micro-centrífuga refrigerada Hermle Z-216MK (Hermle Labor Technik, Wehinger, Alemania) a 2000 rpm y 4°C. Se recupera la fase apolar para la cuantificación espectrofotométrica del tensioactivo a 652 nm (espectrofotómetro Hach DR 2800 (Loveland, Colorado, EEUU)).

2.7. Demanda química de oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno (DQO) se utiliza para medir el grado de contaminación y se expresa en miligramos de oxígeno diatómico por litro (mg O₂/L). Es un método analítico para determinar la cantidad de materia orgánica. La DQO se determinó utilizando un espectrofotómetro Hach DR 2800 (Loveland, Colorado, EEUU) a 620 nm (Hach Método No.8000).

2.8. Optimización del proceso de clarificación mediante metodología de Superficie de Respuesta (MSR)

Se utilizó la MSR planteando un diseño central compuesto [11] en el cual se estudió la clarificación de las emulsiones O/W. Para la generación de la superficie de respuesta se definieron dos factores: (i) concentración de SDS (0,603-1,416 g/L) para la formulación de distintas emulsiones, (ii) dosis de QS (0,247-1,429 g/L) necesario para la optimización del proceso de clarificación. Este diseño contó con cinco replicados en el punto central y como respuesta se analizó el %TR. Los ensayos y variables codificadas se muestran en la Tabla 2. Se propuso un modelo cuadrático de segundo orden (Ecuación 2) donde \hat{Y} es la respuesta predicha (variable dependiente, %TR), X_{SDS} y X_{QS} son las variables independientes (concentraciones de SDS y quitosano respectivamente expresadas en g/L) y los valores de β corresponden a los coeficientes del modelo.

$$\hat{Y} = \beta_0 + \beta_{\text{SDS}} X_{\text{SDS}} + \beta_{\text{QS}} X_{\text{QS}} + \beta_{\text{SDS.QS}} X_{\text{SDS}} X_{\text{QS}} + \beta_{\text{SDS.SDS}} X_{\text{SDS}}^2 + \beta_{\text{QS.QS}} X_{\text{QS}}^2 \quad \text{Ec. 2}$$

Los resultados se obtuvieron usando el programa SYSTAT 12.0 (Systat Software, Evanston, IL, USA), con una metodología de eliminación tipo “stepwise” para determinar los términos significativos de la Ecuación 2. El ajuste del modelo aplicado se evaluó teniendo en cuenta el análisis de residuos, la función “Lack of fit” y el coeficiente de correlación (R^2).

Ensayo	SDS	QS	SDS (g/L)	QS(g/L)
1	0	0	1,009	0,838
2	1	1	1,298	1,257
3	1	-1	1,298	0,419
4	-1	-1	0,721	0,419
5	-1	1	0,721	1,257
6	0	0	1,009	0,838
7	0	0	1,009	0,838
8	0	0	1,009	0,838
9	0	0	1,009	0,838
10	0	1,41	1,009	1,429
12	1,41	0	1,416	0,838
11	0	-1,41	1,009	0,247
13	-1,41	0	0,603	0,838

Tabla 2. Condiciones del diseño experimental de superficie de respuesta con sus correspondientes códigos de ensayo. Las abreviaturas corresponden a SDS= Concentración de dodecil sulfato de sodio, QS= dosis de quitosano en solución.

3. RESULTADOS y DISCUSIÓN

3.1. Distribución de tamaños de partículas y DQO de la emulsión formada

En la **Figura 1 a y b** se muestran las micrografías obtenidas de la emulsión petróleo/agua estable usando una concentración de SDS de 3,5 mM (1,009 g/L).

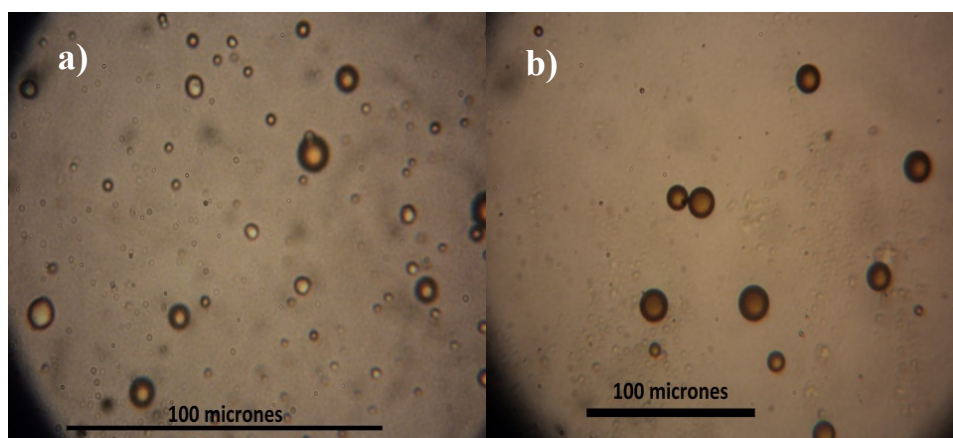


Figura 1 Micrografías obtenidas de la emulsión estable O/W (Petróleo/agua) obtenidas con Ultraturrax T-25 a velocidad de 13500 rpm durante 5 minutos, las dos imágenes muestran las gotas de la fase oleosa (petróleo) con diferentes aumentos; a) 400 x b) 200x.

El diámetro promedio de la partícula dependiente del volumen ($D[4,3]$) fue de 13,13 μm con una desviación estándar (s) de 0,07 μm . Para la emulsión formulada con 3,5 mM SDS se obtuvo una DQO de 6442 ($s=399$) mg/L. El DQO de la emulsión estable no cumple con la normativa de la Autoridad Nacional del Agua de la Provincia de Buenos Aires-Argentina, ya que de acuerdo con la resolución 336/2003 [12] se establece que la DQO para la descarga de efluentes en conductores pluviales y cuerpos de agua superficiales debe ser ≤ 250 mg/L y en mar abierto ≤ 500 mg/L. Esto destaca la importancia de generar una estrategia para la reducción de la DQO de efluentes emulsionados petróleo/agua.

3.2. Desestabilización de los efluentes emulsionados por adición de quitosano

En todos los casos el agregado de QS generó una desestabilización instantánea de la emulsión requiriendo un tiempo mínimo de 3 horas para alcanzar una separación completa de las fases acuosa y oleosa. En la **Figura 2** se muestra la acción clarificante del QS en emulsiones estabilizadas con SDS. Se comparó un control (emulsión sin QS) con varias emulsiones donde se fue incrementando la dosis del biopolímero observando su acción como coagulante. La emulsión desestabilizada generó un flóculo que sedimentaba, cuando la dosis era óptima (**Figura 2c**).

En ese caso se distingue una interfase que separa la zona acuosa clarificada y el flóculo oleoso que sedimenta. Este punto se alcanza debido a la aglomeración de las gotas por mecanismos de neutralización de carga superficial correspondiente a la interacción del tensioactivo aniónico (SDS) con el QS [1]. Asimismo, se produjo una reducción del 98 % en la concentración del

tensioactivo (método SAAM) en la fase clarificada (SDS= 0,046 (s=0,002) mM) corroborando que existe una interacción electrostática que favorece la precipitación del flóculo, minimizando la concentración de SDS y QS en la fase clarificada.

Si la dosis de QS resulta insuficiente (**Figura 2 a-b**) el fenómeno de coagulación es incompleto debido a que la cantidad de cargas positivas aportadas por el biopolímero policationico son insuficientes para neutralizar las moléculas aniónicas del SDS, quedando en suspensión una fase oleosa estable. Por otro lado, en la **Figura 2d** se observa el efecto de la sobredosificación de QS; en la fase superior se generó una región con mayor turbidez que la que se observa en la **Figura 2c**, correspondiente a la dosis óptima. En este caso aunque existe una desestabilización de la emulsión con formación de precipitado, un aumento excesivo de QS puede generar una repulsión entre moléculas del biopolímero provocando una parcial re-estabilización de las partículas O/W. Este efecto no es deseable [13, 14] por ello es necesario determinar la dosis óptima.

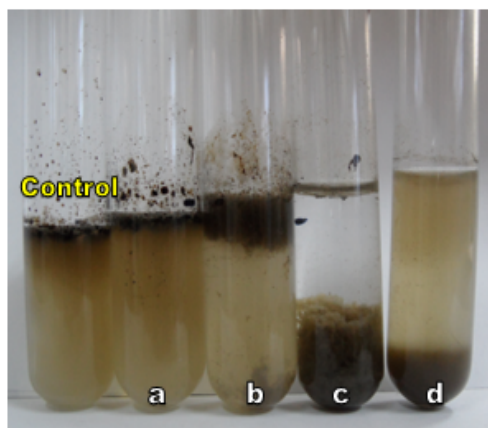


Figura 2 Modificaciones después de 5 horas en la desestabilización de las emulsiones petróleo/agua con presencia de SDS 3,5 mM (1,009 g/L). Las imágenes mostradas de izquierda a derecha corresponden: Control (emulsión sin quitosano) y emulsiones con diferentes dosis de quitosano (g/L) : **a)** 0,050, **b)** 0,100, **c)** 0,500 **d)** 0,833.

En la **Figura 3**, se muestran los perfiles de retro-dispersión (%BS) determinados por dispersión estática de la luz. Las **Figuras 3 b, c**, que corresponden a emulsiones con SDS desestabilizadas por el agregado de QS, el %BS durante el tiempo analizado presenta un salto en la interfase entre el flóculo oleoso y la zona clarificada, siendo esta zona una interfase móvil que se aproxima a la zona inferior del tubo a medida que transcurre el proceso de floculación y posterior sedimentación. En el caso de utilizar QS en exceso (**Figura 3b**) se observa el mismo fenómeno pero con menor intensidad y clarificación (menor valor de BS%). Para la dosis óptima después de 24 horas, la zona clarificada presenta un perfil de %BS similar al de agua (**Figura 3d**).

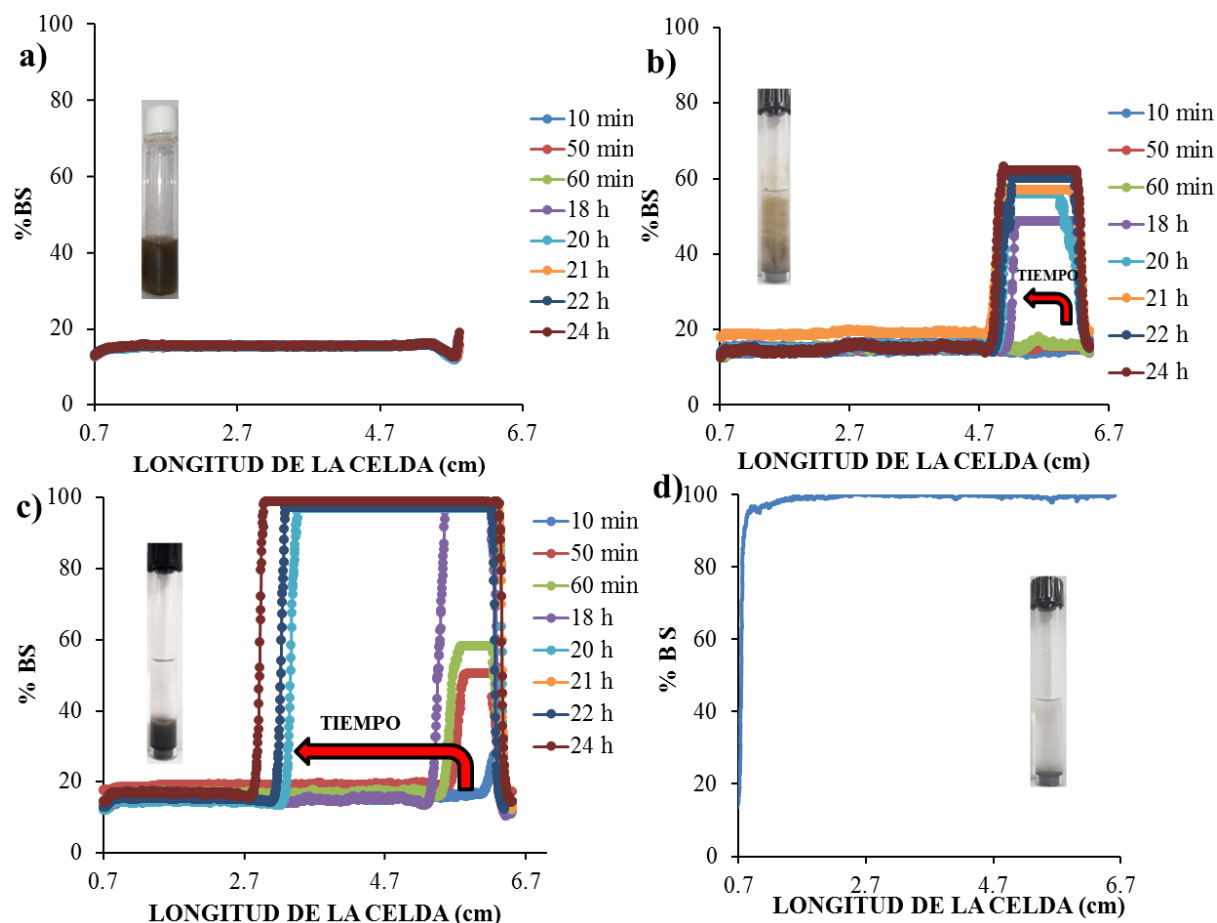


Figura 3 Perfiles de retrodispersión, (%BS) en función de la longitud de la celda (cm), cada curva corresponde a un tiempo específico de medida. Las muestras emulsionadas están estabilizadas con SDS. Los diferentes perfiles corresponden: (a) emulsión sin agregado de quitosano al 0,5 % (p/v) (QS) Control; (b) emulsión desestabilizada con sobredosis de QS; (c) emulsión desestabilizada con dosis adecuada de QS (d) agua destilada. El tiempo de lectura fue 24 horas, la foto corresponde a la muestra al finalizar la lectura.

3.3. Potencial zeta

Se midió el potencial zeta de: 1) emulsión estable sin agregado de QS, 2) la fase clarificada en el punto de dosis óptima y 3) la fase acuosa cuando se realizó una sobredosis de QS. Los resultados se presentan en la **Figura 4** y se puede evidenciar que el potencial zeta del sobrenadante (región clarificada) obtenido por acción de la concentración adecuada de QS es casi 0, indicando la neutralización de cargas del sistema. Por otra parte el potencial Z de la emulsión con exceso de QS resultó positivo, debido a la parcial re-estabilización de la emulsión. En el caso sin agregado de QS, el potencial es negativo, por la presencia del surfactante aniónico usado para estabilizar la emulsión O/W (SDS).

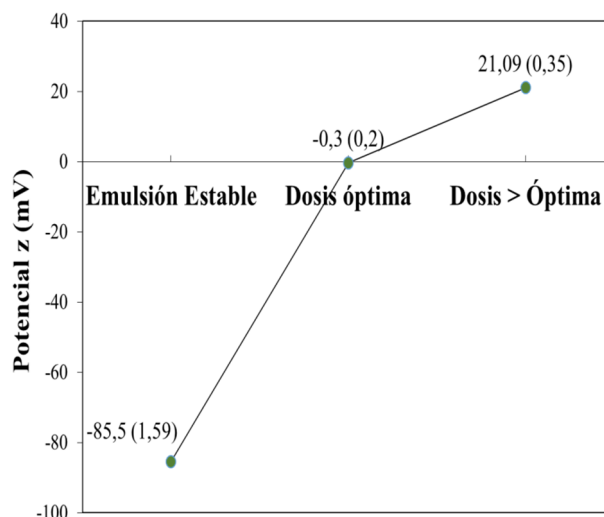


Figura 4 Variación del potencial zeta en distintos sistemas estudiados con presencia de SDS: Emulsión estable y emulsión desestabilizada con la dosis adecuada y mayor que de QS 0,5% p/v. Se presenta el valor promedio del potencial zeta y en paréntesis la desviación estándar.

3.4. Optimización del proceso de clarificación utilizando el Método Superficie de Respuesta

Una vez comprobada la capacidad de QS como agente coagulante/floculante se procedió a encontrar la dependencia del %TR con los factores más importantes que inciden en la clarificación: la concentración de SDS y la dosis de QS. Aplicando MSR se obtuvieron los coeficientes correspondientes para la Ecuación 2, dichos términos y sus intervalos de confianza al 95% se encuentran en la Tabla 3. El test de “Lack of fit” (Prueba de falta de ajuste) ($p=0,672$) y el coeficiente de correlación ($R^2=0,999$) mostraron la excelente concordancia del modelo con los datos experimentales. En las **Figuras 5 a, b** se muestran la superficie y gráfico de contorno, respectivamente. Como puede observarse en el rango estudiado se detecta un mínimo de %TR para una concentración de SDS = 0,984 g/L y QS= 0,832g/L, obtenida matemáticamente mediante SYSTAT.

Tabla 3. Coeficientes de regresión (β) obtenidos para el modelo propuesto, X = dosis de Quitosano (Qs) o dodecil sulfato de sodio (SDS) expresadas en g/L. La respuesta corresponde al porcentaje de turbidez residual (%TR). Entre paréntesis se presentan los valores de los intervalos de confianza al 95 % de los coeficientes obtenidos mediante MSR.

$\%TR = \beta_0 + \beta_{SDS} X_{SDS} + \beta_{QS} X_{QS} + \beta_{SDS.QS} X_{SDS} X_{QS} + \beta_{SDS.SDS} X_{SDS}^2 + \beta_{QS.QS} X_{QS}^2$			
β_0	354 (± 5)	$\beta_{SDS.QS}$	29 (± 4)
β_{SDS}	-523 (± 8)	$\beta_{SDS.SDS}$	253 (± 4)
β_{QS}	-208 (± 5)	$\beta_{QS.QS}$	107 (± 2)

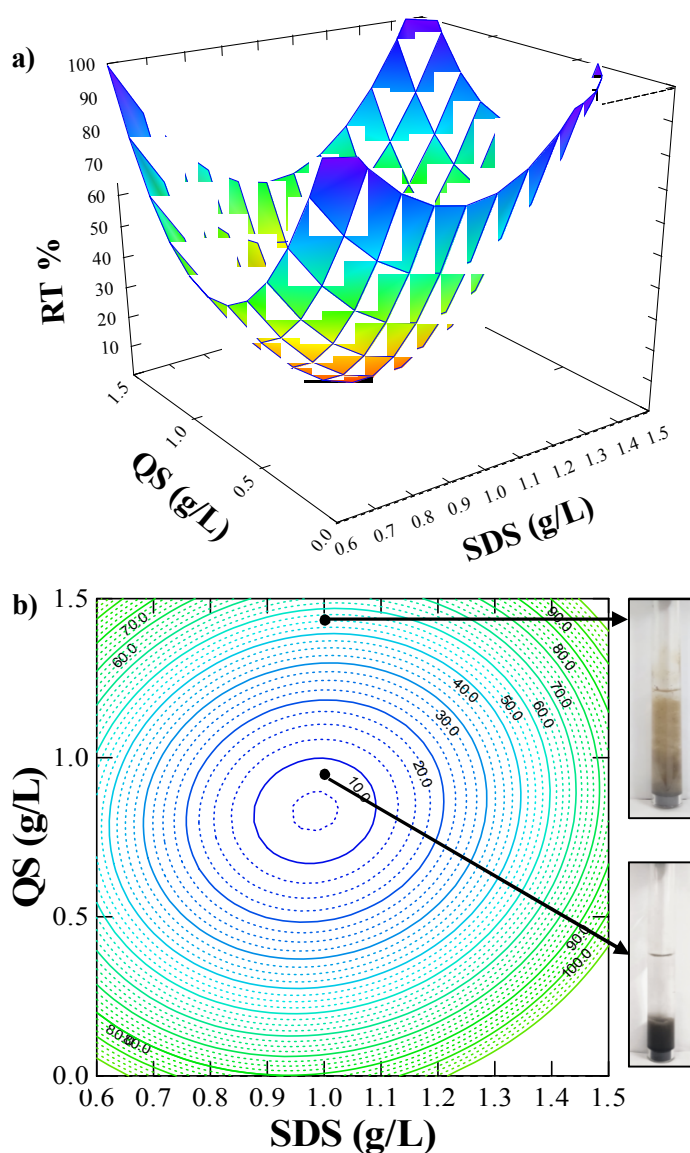


Figura 5 a) superficie de respuesta del sistema, b) gráfica de contorno mostrando la ubicación del punto óptimo (mínimo valor de turbidez %TR)

4. CONCLUSIONES

Los estudios realizados en emulsiones petróleo/agua mostraron que el QS es un agente coagulante/floculante que permite la separación del efluente en una fase acuosa clarificada y otra fase oleosa que sedimenta. En emulsiones estables donde se agrega un agente tensioactivo de carácter aniónico (SDS), el fenómeno de clarificación se ve favorecido debido a la neutralización de las cargas negativas del SDS que interaccionan con las positivas del QS, provocando la precipitación del floculo oleoso.

El proceso de coagulación y floculación con posterior precipitado se monitoreó mediante la %TR, registros fotográficos, DQO, mediciones ópticas basadas en la dispersión estática de la luz

y potencial zeta. Se observó que un exceso de QS genera un precipitado oleoso, pero con una menor clarificación debido a la re-estabilización de la emulsión por exceso de cargas positivas del biopolímero. Se aplicó una metodología de superficie de respuesta para predecir la turbidez residual (%TR) a partir de los dos factores más importantes que son la dosis de QS y concentración de SDS.

La obtención de la ecuación de ajuste del modelo (Ecuación 2) permitió obtener las condiciones operativas para encontrar la condición óptima de clarificación (mínimo de %TR=7 para concentración de SDS = 0,984 g/L y QS= 0,832g/L). Es importante recalcar que la clarificación de la fase acuosa se logra en tiempos relativamente cortos de contacto de QS con el efluente; al cabo de 3 horas se logra un %TR bajo, permitiendo que la fase acuosa cumpla con los requerimientos para el vertido en los cuerpos de agua. Asimismo, debe destacarse que el quitosano es un biopolímero compatible con el medio ambiente y proviene de subproductos residuales de la industria pesquera Argentina, por lo tanto su uso resulta en una alternativa sustentable.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen las contribuciones recibidas del CONICET, CIC-PBA, Universidad Nacional de La Plata, Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos y Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCYT)- ARGENTINA.

REFERENCIAS

- [1] S. Bratskaya, V. Avramenko, S. Schwarz, I. Philippova. Physicochemical and Engineering Aspects. **2006**, 275, 168-176.
- [2] M. Emelko, T. Brown. Chemical Water and Wastewater Treatment. **2004**, 8, 183- 189.
- [3] H. K. No, S. P. Meyers. Reviews of environmental contamination and toxicology. **2000**, 163, 1-27.
- [4] J. Lizardi-Mendoza, W.M. Argüelles-Monal, F.M. Goycoolea-Valencia. Chemical Characteristics and Functional Properties of Chitosan, in: S. Bautista-Baños, G. Romanazzi, A. Jiménez-Aparicio (Eds), Chitosan in the Preservation of Agricultural Commodities, Academic Press, **2016**, pp 3-3.
- [5] R. Yang, H. Li, M. Huang, H. Yang and L. Aimin. Water research. **2016**, 95, 59-89.
- [6] S. Zhang, T. Lü, D. Qi, H. Zhao. Journal of Dispersion Science and Technology. **2017**, 38, 1049-1054.
- [7] M. M. Singer, R.S. Tjeerdema. Reviews of environmental contamination and toxicology, **1993**, 95-149.
- [8] H. Chapman, K. Purnell, R. J. Law, M. F. Kirby. Marine Pollution Bulletin. **2007**, 54, 827-838.

- [9] L.G. Pan, M. C. Tomás, M. C. Añón. *Journal of Surfactants and Detergents*. **2002**, 5, 135–143.
- [10] K. Hayashi. *Analytical biochemistry*. **1975**, 67, 503–506.
- [11] G. Box, E. P. Draper. *Empirical model-building and response surfaces*. Wiley, New York, **1987**.
- [12] Autoridad del Agua. Resolución N° 336/2003 [online]. **2003**
<http://www.ada.gba.gov.ar/normativa/RESOLUCIONES/RESOL336-2003.pdf>
- [13] A. Pinotti, A. Bevilacqua, N. Zaritzky. *Journal of Surfactants and Detergents*. **2001**, 4, 57–63.
- [14] M. S. Rodríguez, L.A. Albertengo, E. Agulló. *Carbohydrate Polymers*. **2002**, 48, 271–276.